

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEIS
Internationales Bi
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHUNG
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIETE DER PATENTRECHT



WO 9606119A1

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C08F 220/18, D21H 17/37</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/06119 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Februar 1996 (29.02.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03232 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. August 1995 (16.08.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 30 069.7 25. August 1994 (25.08.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäckerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAHMEN, Kurt [DE/DE]; Von-Velsen-Strasse 6, D-41239 Mönchengladbach (DE). MERTENS, Richard [DE/DE]; Dahlerdyk 116A, D-47803 Krefeld (DE). MÜLLER, Thomas [DE/DE]; Roßstrasse 150, D-40476 Düsseldorf (DE). SCHULTE, Johann [DE/DE]; Lindenstrasse 15, D-26903 Surwold (DE). (74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Gross St. Martin 6, D-50667 Köln (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, LT, LV, NO, SI, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PAPER-SIZING AGENTS CONTAINING AQUEOUS, SOLVENT-FREE DISPERSIONS OF CATIONIC POLYMERS AND METHOD OF PREPARING SIZED PAPER BY USING THESE AGENTS (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE, LÖSUNGSMITTELFREIE DISPERSIONEN VON KATIONISCHEN POLYMERISATEN ENTHALTENDE PAPIERLEIMUNGSMITTEL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GELEIMTEM PAPIER UNTER VERWENDUNG DIESER MITTEL (57) Abstract The invention concerns agents for the mass and/or surface sizing of paper, said agents containing aqueous, solvent-free dispersions of cationic polymers. The invention also concerns a method of sizing paper by using these agents. The sizing agents according to the invention, which can be used for both mass and surface sizing, contain as active substance copolymers of: a) 30 to 70 mol % of a monomer I, with b) 70 to 30 mol % of a monomer II and optionally c) 0 to 20 mol % of C₈ to C₃₀ monoolefins, and d) 0 to 10 mol % of further monomers which can be copolymerized with a), b) and optionally c), the total amount of monomers a), b), c) and d) being 100 mol %. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft Mittel für die Masse- und/oder Oberflächenleimung von Papier, die wässrige, lösungsmittelfreie Dispersionen von kationischen Polymerisaten enthalten, sowie ein Verfahren zur Leimung von Papier unter Verwendung dieses Mittels. Die erfindungsgemäßen Leimungsmittel, die zur Masse- als auch Oberflächenleimung einsetzbar sind, erhalten als wirksame Substanz Copolymerisate aus a) 30 - 70 Mol % eines Monomeren I mit b) 70 - 30 Mol % eines Monomeren II sowie gegebenenfalls c) 0 - 20 Mol % C₈-C₃₀ Monoolefinen und d) 0 - 10 Mol % weiteren, mit a), b) und ggf. c) copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Summe der Monomeren a), b), c) und d) 100 Mol % beträgt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Wäßrige, lösungsmittelfreie Dispersionen von kationischen Polymerisaten enthaltende Papierleimungsmittel und Verfahren zur Herstellung von geleimtem Papier unter Verwendung dieser Mittel

Die Erfindung betrifft Mittel für die Masse- und /oder Oberflächenleimung von Papier, die wäßrige, lösungsmittelfreie Dispersionen von kationischen Polymerisaten enthalten sowie ein Verfahren zur Leimung von Papier unter Verwendung dieser Mittel.

Bei der Herstellung von tintenfesten Papieren und Druckpapieren erfolgt eine Leimung der Papiere an der Oberfläche oder in der Masse, um die Benetzbarkeit der Cellulose und die Aufnahme von Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten durch das Kapillarsystem des Papierblattes zu vermindern sowie um die Aufnahme von Druckfarben, die Weiße und die Opazität sowie die mechanischen Eigenschaften des Papierblattes zu verbessern. Der schon bekannte Leimungsprozeß und die hierbei üblicherweise verwendeten Mittel sind in Ullmanns Enzyklopädie, Band 17 (1979) auf den Seiten 585 - 587 sowie auf S. 599 beschrieben.

Auch die Verwendung kationischer Polymerisate beim Leimungsprozeß, die sich durch eine große Substantivität gegenüber den Cellulosefasern auszeichnen, ist bekannt. Die japanische Patentschrift J 04 108 196 beschreibt kationische Leimungsmittel auf der Basis von Kollophonium und kationischen Polymerisaten. Die japanischen Schriften J 04 091 290, J 63 270 893 und J 59 159 198 beschreiben Leimungsmittel die aus Alkylketen-Dimeren und kationischen Polymerisaten gebildet werden.

Aus der DE 37 37 615 C2 sind Leimungsmittel bekannt, die mit Carbonsäuren modifizierte, sogenannte verstärkte Harze darstellen, die durch Anteile von kationischen Copolymerisaten dispergiert werden. Hierbei werden die kationischen Copolymerisate durch Lösungspolymerisation dargestellt und die Herstellung des dispergierten Leimungsmittels aus den anionisch modifizierten Harzen und den kationischen Copolymerisaten geschieht in aufwendiger Verfahrensweise unter destillativer Abtrennung des Lösungsmittels aus dem Copolymerisat, Aufschmelzen des modifizierten Harzes sowie Dispergierung in Wasser unter teilweiser Verwendung von Tensiden. Bei der Anwendung belasten die nicht in der Papiermasse gebundenen Harzanteile das Prozeßwasser und müssen gegebenenfalls unter Einsatz weiterer Hilfsmittel entfernt werden.

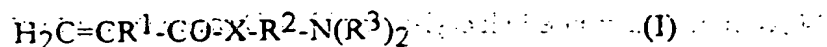
In der DE 38 26 825 C2 werden kationische Leimungsmittel beschrieben, die aus Methyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Acrylsäure und 10-30 Gew. %-Anteile N,N Dimethylaminoethyl(meth)acrylat gebildet werden und Isopropanol oder andere organische Lösungsmittel enthalten. Die beschriebenen Leimungsmittel sind bei Lagerung instabil und bei der Anwendung nicht ausreichend wirksam.

In EP 416 427 B1 werden Leimungsmittel auf der Basis von wäßrigen, kationischen Polymerisatdispersionen beschrieben, deren Polymerisatanteil zwar nur aus 2-20 Gew. % eines salzbildenden, wasserlöslichen Monomeren mit Alkylammonium-, Alkylsulfonium- oder Alkylphosphoniumgruppen gebildet werden, die jedoch zusätzlich immer mit kationischen Polymerisaten, wie Retentionsmitteln und Schutzkolloiden (Poly-DADMAC) verwendet werden, so daß diese Polymerisate insgesamt in doch größerer Menge eingesetzt werden. Weiterhin enthalten die beschriebenen Dispersionen auch Emulgatoren und insbesondere nichtionogene Tenside, die neben den wasserlöslichen Retentionsmitteln im Papier die Leimungswirkung beeinträchtigen und die Prozeßwässer belasten können.

Aufgabe der Erfindung war es daher, die bekannten kationischen Leimungsmittel unter Vermeidung ihrer Nachteile zu verbessern, insbesondere Leimungsmittel bereitzustellen, die sich wirtschaftlicher und umweltfreundlicher herstellen lassen, lagerstabil sind und ohne die Verwendung weiterer Komponenten allein als Leimungsmittel verwendbar sind sowie darüber hinaus eine verbesserte Wirkung aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von wäßrigen, lösungsmittelfreien Dispersionen von kationischen Polymerisaten als Leimungsmittel, wobei die kationischen Polymerisate durch radikalische Polymerisation in Lösung oder Dispersion, vorzugsweise in Substanz aus

a) 30 - 70 Mol% wenigstens eines Monomeren der allgemeinen Formel

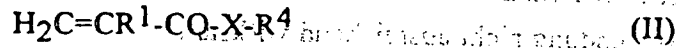


in der $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$
 $\text{R}^2 = \text{eine } \text{C}_2 - \text{C}_4\text{-Alkylengruppe}$
 $\text{R}^3 = \text{H, eine } \text{C}_1 - \text{C}_4\text{-Alkylgruppe und}$

X = O, NH bedeuten

mit

b) 70 - 30 Mol % wenigstens eines Monomeren der Formel



in der R^1 und X die bei Verbindung I genannte Bedeutung haben und

R^4 = eine C_8 + C_{30} -Alkylgruppe bedeuten

sowie gegebenenfalls

c) 0 - 20 Mol% wenigstens eines C_8 - C_{30} -Monoolefins

und

d) 0 - 10 Mol% wenigstens eines weiteren, mit a), b) und ggf. c) copolymerisierbaren

Monomeren,

anschließender Neutralisation und gegebenenfalls Quaternierung der Copolymerisate sowie Dispergierung in Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten erhalten werden, wobei die Summe der Monomeren a), b), c) und d) 100 Mol% beträgt.

Die Monomeren der Gruppe a) umfassen Acryl- und/oder Methacrylderivate mit einer Aminfunktion. Sie sind einerseits für die Fixierung an die Cellulosefaser erforderlich und sorgen andererseits in ihrer teilweise oder vollständig neutralisierten Form für die Dispergierbarkeit des Polymeren in Wasser. Als geeignete Monomere seien genannt N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid und N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid. Bevorzugt Verwendung finden N,N-Dimethylaminoethylacrylat und N,N-Dimethylaminopropylacrylamid.

Die Monomeren der Gruppe a) sind in einer Menge von 30 - 70 mol% im Copolymerisat vorhanden. Bei Unterschreitung dieser Grenzen erhält man in der Regel instabile Dispersionen, während ein Anteil von mehr als 70 mol % den Leimungseffekt erheblich ver-

schlechtert. Bevorzugt verwendet wird ein Anteil von 40 - 60 mol % dieser Monomeren im Copolymerisat.

Bei den Monomeren der Gruppe b) handelt es sich um hydrophobe Ester oder Amide der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure. Sie sorgen im wesentlichen für den Leimungseffekt. Geeignete Monomere sind zum Beispiel 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Isotridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, C₁₈₋₂₂(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid, Isononyl(meth)acrylamid, Decyl(meth)acrylamid, Lauryl(meth)acrylamid, Isotridecyl(meth)acrylamid, Myristyl(meth)acrylamid, Stearyl(meth)acrylamid und C₁₈₋₂₂(meth)acrylamid. Die Monomeren werden in bekannter Weise aus den hydrophoben Alkoholen oder Aminen und der (Meth)acrylsäure bzw. reaktiven Derivaten hiervon hergestellt. Viele dieser Monomere sind kommerziell erhältlich. Bevorzugt Verwendung findet aus dieser Gruppe Stearylmethacrylat.

Ein Teil der Monomeren der Gruppe b) kann durch langkettige Monoolefine ersetzt werden. Geeignet für diesen Zweck sind beispielsweise Octen-1, Decen-1, Dodecen-1, Tetradecen-1, Hexadecen-1, Octadecen-1, Eicosen-1 sowie C₂₀₋₂₄ bzw. C₃₀-alpha-Olefin-Schnitte. Auch diese Monomeren sind kommerziell zugänglich. Sie können im Verhältnis zur Monomerengruppe b) in einer Menge von 0,001 bis 1 : 1 eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet werden Octadecen-1 sowie C₂₀₋₂₄-alpha-Olefin Gemische.

Gegebenenfalls können zur Erzielung spezieller Eigenschaften im Polymerisationsansatz bis zu 10 mol % weitere, mit den Monomeren der Gruppen a), b) und ggf. c) copolymerisierbare alpha,beta-ungesättigte Monomere vorliegen. Bedingung für ihre Verwendung ist, daß sie sich mit den vorgenannten Monomeren zu einer homogenen Mischung gegebenenfalls bei höherer Temperatur verarbeiten lassen. Geeignet sind beispielsweise Styrole, Vinylester, Vinylether, (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylamid.

Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Leimungsmittel enthalten Copolymerisate, die unter Ausschluß von organischen Lösungsmitteln durch Substanzpolymerisation in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Die Polymerisation wird bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt 60 bis 160°C durchgeführt. Sie wird thermisch, photochemisch oder redoxkatalytisch initiiert, vorzugsweise unter Zuhilfenahme von Peroxo- und/oder Azoverbindungen. Aufgrund der überwiegend hydrophoben Natur der Monomeren sind öllösliche Initiatoren wie beispielsweise 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 4,4'-Azo(4-cyanopentansäure), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), Di-tert-Butylperoxid, Dibenzoylperoxid oder tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat bevorzugt.

Das Zahlenmittel der Molmasse der Copolymerisate beträgt 1000 bis 100 000 g/mol. Die Regelung der Molmasse erfolgt vorzugsweise durch Einsatz bekannter Regler wie beispielsweise Mercaptoethanol oder Dodecylmercaptan.

In weiter bevorzugten Ausführungsformen wird ein Teil oder die gesamte Menge der Monomeren vorgelegt, bei einer geeigneten Temperatur der Initiator ganz oder in Teilmengen zur Polymerisationsmischung gegeben und die weitere Reaktion unter adiabatischen Bedingungen vorgenommen, wobei die entstehende Polymerisationswärme den Reaktionsansatz erwärmt.

Nach der Polymerisation wird das Copolymerisat direkt mit verdünnter Säure neutralisiert und in Wasser emulgiert. Die Menge an Säure wird hierbei so gewählt, daß sich im Endprodukt ein pH-Wert von 8 bis 3 einstellt. Zur Neutralisation sind sowohl anorganische Säuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, als auch organische Säuren insbesondere Carbonsäuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure geeignet.

Sofern erforderlich kann nach der Neutralisation oder Emulgierung eine erneute Initiatorzugabe zur Reduzierung des Restmonomergehaltes vorgenommen werden. Hierzu eignen sich dann sowohl öllösliche als auch wasserlösliche Initiatorsysteme.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Copolymerisate verwendet, deren Aminogruppen teilweise oder vollständig mit einem geeigneten Quaternierungsmittel umgesetzt werden. Beispiele für geeignete Quaternierungsmittel sind Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat und/oder Epichlorhydrin. Die Menge des Quaternierungsmittels wird so gewählt, daß sich ein Quaternierungsgrad von 1 - 100 mol %, bevorzugt 5 bis 50 mol% einstellt.

Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisatdispersionen beträgt 10 - 60 Gew.%, vorzugsweise 20 - 50 Gew.%, besonders bevorzugt 30 - 40 Gew.%.

Die erfindungsgemäß zu verwendeten Copolymerisatdispersionen zeichnen sich überraschenderweise trotz ihrer Herstellung ohne weitere Hilfsmittel durch eine gute Dispersionsstabilität aus, sodaß selbst nach mehreren Wochen der Lagerung bei 50°C keine Auftrennung bzw. Koagulation von Polymerisat zu beobachten ist. Weiterhin zeichnen sie sich in an sich nicht zu erwartender Weise durch eine gute Leimungswirkung aus und sind daher zur hydrophobierenden Leimung von Papieren, insbesondere von Schreib- und Druckpapieren geeignet. Hierbei können sie sowohl bei der Masseleimung als auch als Oberflächenleimungsmittel eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Papierleimung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel, und zwar sowohl zur Masse- als auch zur Oberflächenleimung.

Bei der Masseleimung werden die Polymerdispersionen dem Dick- oder Dünnstoff mit 0,1 - 3,0% Wirksubstanz (bezogen auf atro. Stoff) zugesetzt, während bei der Oberflächenleimung 0,1 - 5,0 g Wirksubstanz pro m² auf das Papier nach der Trockenpartie aufgetragen wird. In den meisten Fällen läßt sich mit den Polymerdispersionen eine Sofortleimung erzielen, das heißt die gewünschte Hydrophobierung des Papiers wird sofort nach dem Herstellungsprozeß erreicht. Der nachteilige Vorgang der Alterung der frisch geleimten Papiere der bei der Verwendung der mit derzeit eingesetzten Leimungsmittel zur Erreichung hydrophober Effekte und der damit verbundenen Papiereigenschaften oft notwendig ist, kann daher weitgehend entfallen.

Weiterhin läßt sich über die Einsatzmenge der kationischen Polymerdispersionen in hervorragender Weise ein abgestufter Leimungsgrad der Papiere einstellen, der sowohl bei der sauren als auch bei der neutralen oder alkalischen Papierherstellung reproduzierbar ist. Weitere Hilfsmittel werden für die Leimung vorteilhafter Weise nicht benötigt.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen dargestellt.

Allgemeine Herstellvorschrift A

In einem Reaktor mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer werden die Monomeren und ggf. Regler vorgelegt und 30 Minuten mit Stickstoffgas durchspült. Sodann wird auf die vorgesehene Starttemperatur aufgeheizt. Anschließend gibt man den Initiator zu. Durch die einsetzende Polymerisation kommt es zu einer Temperaturerhöhung. Nach Überschreiten des Temperaturmaximums rührt man noch drei Stunden bei der vorgesehenen Polymerisationstemperatur weiter. Anschließend gibt man verdünnte Säure zur Neutralisation hinzu und rührt weitere 30 Minuten bei 60 - 90°C, gegebenenfalls nach einer eventuellen erneuten Initiatorzugabe. Man läßt unter Rühren auf 30-40°C abkühlen und füllt das Produkt ab.

Allgemeine Herstellvorschrift B:

Im gleichen Reaktor wie in Vorschrift A werden Lösungsmittel und gegebenenfalls Regler vorgelegt und mit Stickstoff begast. Anschließend heizt man auf die vorgesehene Polymerisationstemperatur auf und läßt dann aus verschiedenen Zulaufen gleichzeitig die Monomeren und den Initiator (gegebenenfalls verdünnt mit weiterem Lösungsmittel) über die vorgesehene Reaktionszeit zulaufen. Nach Beendigung des Zulaufes läßt man 2 Stunden nachreagieren. Anschließend wird das Polymersat wie in Herstellvorschrift A mit verdünnter Säure neutralisiert und emulgiert. Aus der Emulsion wird das Lösungsmittel weitestgehend abdestilliert.

Herstellung der Copolymerisate:

In den folgenden Beispielen sind die nach obigen Vorschriften hergestellten Copolymerdispersionen aufgeführt. Die angeführten Zahlen bedeuten Gewichtsteile. Die verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

ACP	4,4 -Azo(4-cyanopentansäure)
AIBN	2,2 -Azobis(isobutyronitril)
DIMAPA	N,N-Dimethylaminopropylacrylamid
DM	Dodecylmercaptan
DMAEA	N,N-Dimethylaminoethylacrylat
DMS	Dimethylsulfat

ECH	Epichlorhydrin
EHMa	Ethylhexylmethacrylat
HAc	Essigsäure
ME	Mercaptoethanol
StMA	Stearylmethacrylat
TS	Trockensubstanz

Die Lagerstabilität wurde bei Raumtemperatur und bei 50°C beurteilt. Als stabil gilt eine Dispersion, die wenigstens während 7 Tage Lagerung bei 50°C und während 1 Monat Lagerung bei Raumtemperatur nicht auftrübt. Die Viskositäten wurden jeweils bei Raumtemperatur mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter gemessen.

Copolymerisat A: Methode A, 60 DIMAPA, 100 StMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C,
1,0 AIBN, 1,5 Std. bei 90-150°C, 38,0 HCl (37%), 410 H₂O demin.,
Helle, stabile Emulsion, TS 30 %, 460 mPas, pH(10% in H₂O) 2,9

Copolymerisat B: Methode A, 60 DIMAPA, 100 StMa, 7,5 ME, T_{Start} 80°C,
5,0 ACP, 1,5 Std. bei 90-120°C, 35,7 HCl (37%), 127 H₂O demin.
Helle, stabile Emulsion, TS 50 %, 900 mPas, pH(10% in H₂O) 3,8

Copolymerisat C: Methode A, 50 DIMAPA, 100 StMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C,
1,0 AIBN, 1,5 Std. bei 90-150°C, 31,5 HCl (37%),
265 H₂O demin., Nachinitiiierung mit 1,0 H₂O₂ (30%) und 0,1 ME
Helle, stabile Emulsion, TS 35 %, 34.000 mPas, pH(10% in H₂O) 3,2

Copolymerisat D: Methode A, 50 DIMAPA, 110 StMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C,
1,0 AIBN, 90 Min bei 90-150°C, 31,5 HCl (37%), 400 H₂O demin
Nachinitiiierung mit 0,2 ABAH in 5 H₂O demin.
Helle, stabile Emulsion, TS 30 %, 740 mPas, pH(10% in H₂O) 3,1

Copolymerisat E: Methode A, 50 DIMAPA, 110 StMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C,
1,0 AIBN, 2 Std. bei 90-140°C, 31,5 HCl (37%), 400 H₂O demin.
Helle, stabile Emulsion, TS 30 %, 1680 mPas, pH(10% in H₂O) 3,1

Copolymerisat F: Methode A, 50 DIMAPA, 100 StMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C,
1,0 AIBN, 1,5 Std. bei 90-150°C, 18,8 HAc, 500 H₂O demin.
Nachbehandlung mit 14,8 ECH, 5 Std. 30°C
Helle, stabile Emulsion, TS 26%, 150 mPas, pH(10% in H₂O) 5,7

Copolymerisat G: wie Copolymerisat F, jedoch Nachbehandlung mit 1,48 ECH, 5 Std.
80°C Helle, stabile Emulsion, TS 26 %, 280 mPas, pH(10% in H₂O)
5,2

Copolymerisat H: wie Copolymerisat F, jedoch Nachbehandlung mit 20,2 DMS, 5 Std.
80°C Helle, stabile Emulsion, TS 26%, 120 mPas, pH(10% in H₂O)
4,4

Copolymerisat I: Methode B, 100 Isopropanol, 1,5 ME, 50 DIMAPA, 100 StMa
2,0 ACP in 20 Isopropanol, 1 Std. bei 75-80°C zudosieren,
5 Std. 90°C, 30,0 HCl (37%), 250 H₂O demin., 1 Std. bei 80°C,
anschließend Isopropanol abdestilliert
Helle, stabile Emulsion, TS 35 %, 250 mPas, pH(10% in H₂O) 4,3

Copolymerisat J: Methode A, 50 DIMAPA, 95 StMa, 5 EHMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C
1,0 AIBN, 1,5 Std. 80-155°C, 31,5 HCl (37%), 265 H₂O demin.,
Nachinitiiierung mit 0,2 ABAH in 5 H₂O demin., 1 Std. 90°C
Helle, stabile Emulsion, TS 35 %, 750 mPas, pH(10% in H₂O) 5,9

Copolymerisat K: Methode A, 72 DMAEA, 165 StMa, 1,5 ME, 1,0 AIBN, 1,5 Std.
80-135°C, 49,2 HCl (37%), 1030 H₂O demin., Nachinitiiierung mit
0,2 ABAH in 5 H₂O demin., 1 Std. 90°C
Helle, stabile Emulsion, TS 20 %, 480 mPas, pH(10% in H₂O) 3,0

Vergleichs-

produkt: nach Beispiel 4 aus DE 38 26 825 C2
Weiße Emulsion, schichtet nach 3 Tagen bei Raumtemperatur
TS 16 %, 30 mPas, pH(10% in H₂O) 3,2

Zur Prüfung der Leimungswirkung der Polymerdispersionen wurden in einem Rapid-Köthen Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 100 g/m² hergestellt. Als Rohstoffe wurden ein Kurzfasernstoff (Birke-Sulfat) oder ein Altpapier (Zeitungsdruck) oder ein Holzschliff verwendet.

Das zu prüfende Leimungsmittel wurde dem Stoff/Wasser-Gemisch zugegeben und 15 Sekunden vermischt. Anschließend wurde das Blatt im Blattbildner gebildet und im Vakuumtrockner des Rapid-Köthen Gerätes bei 92°C 10 Minuten getrocknet.

Die Leimungswerte, die nach DIN 53132 "Wasseraufnahme nach Cobb" gemessen wurden, wurden direkt nach der Herstellung, nach einer zusätzlichen Trocknung bei 110°C für 10 Minuten sowie nach 24 Stunden bestimmt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel	Copoly- merisat	Menge ¹⁾ in %	Papierstoff	Cobb-Wert (g/m ²)		
				nach Her- stellung	nach Zusatztrocknung	nach 24 h
1	A	2,0	Zellstoff	36	31	26
2	B	2,0	Zellstoff	88	28	18
3	C	2,0	Zellstoff	28	21	20
4	D	2,0	Zellstoff	53	30	28
5	E	2,0	Zellstoff	68	25	19
6	H	2,0	Zellstoff	28	25	23
7	I	2,0	Zellstoff	n.b.	61	36
8	J	2,0	Zellstoff	86	21	19
9	K	2,0	Zellstoff	n.b.	58	34
Vergl.- Beisp. 1	Vergl.- Prod.	2,0	Zellstoff	155	54	51

1) % TS Polymer bezogen auf atro Papierstoff

Die Tabelle 1 zeigt, daß mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisaten eine sehr gute Sofortleimung erzielt werden kann. Das Vergleichsbeispiel zeigt keine Sofortleimung und ergibt auch nach 24 Stunden deutlich schlechtere Werte als die erfindungsgemäßen Beispiele.

Tabelle 2:

	Copolymerisat	Menge ¹⁾ in %	Papierstoff	Cobb-Wert (g/m ²)		
				nach Herstellung	nach Zusatz- trocknung	nach 24 h
10	B	0,50 1,00	Zellstoff Zellstoff	175	34	49 18
11	C	0,50	Zellstoff	-	126	40
		1,00	Zellstoff	114	38	22
12	F	0,25	Zellstoff	-	110	101
		0,50	Zellstoff	91	19	19
13	G	0,50	Zellstoff	50	-	43
		1,00	Zellstoff	58	24	22
14	H	1,00	Zellstoff	66	38	33
Vergl.- Beisp. 2	Vergl.- Prod.	0,50	Zellstoff	-	169	112
		1,00	Zellstoff	157	75	65

1) % TS Polymer bezogen auf atro Papierstoff

Die Tabelle 2 verdeutlicht, daß bei erfindungsgemäßer Verwendung der Copolymerisate auch bei niedrigeren Einsatzkonzentrationen ein Vorteil gegenüber bekannten Lösungsmitteln festzustellen ist.

Tabelle 3

Beispiel	Copoly- merisat	Menge in %	Papierstoff	Cobb-Wert (g/m ²)		
				nach Herstellung	nach Zusatz- trocknung	nach 24 h
15	F	0,5	Holzschliff	-	109	88
		1,0	Holzschliff	186	37	24
		2,0	Holzschliff	133	26	17
16	G	1,0	Holzschliff	n.b.	69	61
		2,0	Holzschliff	48	39	31
17	H	1,0	Holzschliff	-	-	62
		2,0	Holzschliff	-	44	31

Tabelle 4

Beispiel	Copoly- merisat	Menge ¹⁾ in %	Papierstoff	Cobb-Wert (g/m ²)		
				nach Herstellung	nach Zusatz- trocknung	nach 24 h
18	B	2,0	Altpapier	-	171	81
19	D	2,0	Altpapier	-	172	95
20	F	0,5	Altpapier	-	142	141
		1,0	Altpapier	-	54	38
		2,0	Altpapier	89	23	18
21	G	2,0	Altpapier	112	48	42
Vergl.- Beisp. 3	Vergl.- Prod.	1,0	Altpapier	-	166	157
		2,0	Altpapier	-	116	109

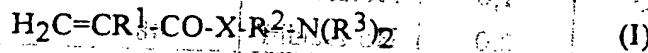
1) % TS Polymer bezogen auf tro Papierstoff

Die in Tab. 4 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß auch bei nur sehr schwierig zu hydrophobierendem Altpapier erfindungsgemäß gegenüber dem Vergleichsprodukt eine deutlich verbesserte Sofortleimung erreicht wird, die nach 24 h Lagerung weiter verbessert ist.

Patentansprüche

1. Kationische, wäßrige, lösungsmittelfreie Dispersionen von kationischen Polymerisaten enthaltende Papierleimungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an kationischen Polymerisaten, die durch radikalische Polymerisation in Lösung oder Dispersion, vorzugsweise in Substanz aus

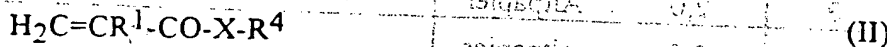
a) 30 - 70 Mol% wenigstens eines Monomeren der allgemeinen Formel



in der $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$
 $\text{R}^2 = \text{eine } \text{C}_2 - \text{C}_4\text{-Alkylengruppe}$
 $\text{R}^3 = \text{H}, \text{eine } \text{C}_1 - \text{C}_4\text{-Alkylgruppe und}$
 $\text{X} = \text{O}, \text{NH}$ bedeuten

mit

b) 70 - 30 Mol% wenigstens eines Monomeren der Formel



in der R^1 und X die bei Verbindung (I) genannte Bedeutung haben und $\text{R}^4 = \text{eine } \text{C}_8 - \text{C}_{30}\text{-Alkylgruppe}$ bedeutet

sowie gegebenenfalls

c) 0 - 20 Mol% wenigstens eines $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ -Monoolefins

und

d) 0 - 10 Mol% wenigstens eines weiteren, mit a), b) und ggf. c) copolymerisierbaren Monomeren,

anschließender Neutralisation und gegebenenfalls Quaternierung der Copolymerisate sowie Dispergierung in Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten erhalten werden, wobei die Summe der Monomeren a), b), c) und d) 100 Mol% beträgt.

2. Papierleimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Copolymerisat-Dispersionen als Monomere der Gruppe a) N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid und/oder N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, vorzugsweise N,N-Dimethylaminopropylacrylamid und/oder N,N-Dimethylaminoethylacrylat und als Monomeres der Gruppe b) Stearyl(meth)acrylat enthalten.

3. Papierleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Copolymerisat, welches nach der Polymerisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren, vorzugsweise Carbonsäuren neutralisiert und mit Wasser emulgiert wird, wobei der pH-Wert im Endprodukt im Bereich von 3,0 - 8,0 liegt und gegebenenfalls die Aminogruppen aus den Monomeren der Gruppe a) mit einem Quaternierungsmittel im Molverhältnis von Aminogruppen zu Quaternierungsmitteln von 100 : 1 bis 1 : 1 umgesetzt werden.

4. Papierleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem mit Epichlorhydrin im Molverhältnis von Aminogruppen zu Epichlorhydrin von 50 : 1 bis 1 : 1 quaternierten Copolymerisat.

5. Papierleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Feststoffgehalt von 10 - 60 Gew.-% an Polymerisat.

6. Papierleimungsmittel nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch einen Feststoffgehalt von 20 - 50 Gew.-% an Polymerisat.

7. Papierleimungsmittel nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch einen Feststoffgehalt von 30 - 40 Gew.-% an Polymerisat.

8. Verfahren zur Herstellung von in der Masse geleimtem Papier unter Verwendung einer kationischen Copolymerisat-Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß als Masseleimungsmittel eine wässrige Copolymerisat-Dispersion nach den Ansprüchen 1 - 7 verwendet wird, die dem Dickstoff oder Dünnstoff in einer Menge von 0,1 % bis 3,0 % Co-

polymerisat, bezogen auf atro Stoff, unter intensivem Rühren, gegebenenfalls zusammen mit inerten Füllstoffen, Pigmenten und anderen Farbstoffen sowie anderen Hilfsmitteln zugemischt wird und das geleinete Papier isoliert und getrocknet wird.

9. Verfahren zur Herstellung von auf der Oberfläche geleimten Papier unter Verwendung einer kationischen Copolymerisat-Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß als Oberflächenleimungsmittel eine wässrige Copolymerisat-Dispersion nach den Ansprüchen 1 - 7 verwendet wird, wobei 0,1 - 5,0 g Copolymerisat pro m² Papier nach der Trockenpartie aufgetragen werden.

Das Verfahren ist durch die folgenden Merkmale gekennzeichnet: Die wässrige Copolymerisat-Dispersion wird durch Zugabe von Wasser zu einem Gemisch aus Copolymerisat und einem kationischen Dispergiermittel hergestellt. Das Copolymerisat besteht aus einem kationischen Monomer und einem nichtkationischen Monomer. Das Dispergiermittel ist ein kationisches Tensid. Die Dispersion wird auf das Papier aufgetragen und getrocknet.

Die wässrige Copolymerisat-Dispersion wird durch Zugabe von Wasser zu einem Gemisch aus Copolymerisat und einem kationischen Dispergiermittel hergestellt. Das Copolymerisat besteht aus einem kationischen Monomer und einem nichtkationischen Monomer. Das Dispergiermittel ist ein kationisches Tensid. Die Dispersion wird auf das Papier aufgetragen und getrocknet.

Die wässrige Copolymerisat-Dispersion wird durch Zugabe von Wasser zu einem Gemisch aus Copolymerisat und einem kationischen Dispergiermittel hergestellt. Das Copolymerisat besteht aus einem kationischen Monomer und einem nichtkationischen Monomer. Das Dispergiermittel ist ein kationisches Tensid. Die Dispersion wird auf das Papier aufgetragen und getrocknet.

Die wässrige Copolymerisat-Dispersion wird durch Zugabe von Wasser zu einem Gemisch aus Copolymerisat und einem kationischen Dispergiermittel hergestellt. Das Copolymerisat besteht aus einem kationischen Monomer und einem nichtkationischen Monomer. Das Dispergiermittel ist ein kationisches Tensid. Die Dispersion wird auf das Papier aufgetragen und getrocknet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. or Application No.

PCT/EP 95/03232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08F220/18 D21H17/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,887 900 (BASF) 24 January 1962 see page 2, column 1, line 47 - page 2, column 1, line 63; claims 1,7	1-9
X	DATABASE WPI Week 1361, 10 February 1989 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 3409 'CATIONIC OLIGOMER' & JP,A,63 251 409 (NIPPON SHOKUBAI K.K.CO. LTD.) 18 October 1988 see abstract	1-9
X	US,A,4 091 165 (K. HAYAMA) 23 May 1978 see claim 1	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search:

23 November 1995

Date of mailing of the international search report:

10.01.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 PatentAan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer:

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/03232

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP,A,0 464 957 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO.) 8 January 1992 see claim 1</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 95/03232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-887900		BE-A- 588422	
		DE-B- 1111825	
		DE-B- 1118968	
		DE-B- 1213996	
		FR-E- 78541	14-12-62
		FR-E- 83494	14-12-64
		FR-A- 1252325	03-05-61
GB-A- 982269			
US-A-4091165	23-05-78	JP-C- 1253963	12-03-85
		JP-A- 51104485	16-09-76
		JP-B- 59027769	07-07-84
		DE-A- 2232187	18-01-73
		GB-A- 1403237	28-08-75
EP-A-0464957	08-01-92	US-A- 4741835	03-05-88
		CA-A- 1326934	08-02-94
		DE-A- 3782222	19-11-92
		EP-A, B 0260108	16-03-88
		JP-A- 63120710	25-05-88
		US-A- 4831092	16-05-89
		US-A- 4835234	30-05-89
US-A- 5362827	08-11-94		

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

nales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03232

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08F220/18 D21H17/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08F D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB, A, 887 900 (BASF) 24. Januar 1962 siehe Seite 2, Spalte 1, Zeile 47 - Seite 2, Spalte 1, Zeile 63; Ansprüche 1, 7	1-9
X	DATABASE WPI Week 1361, 10. Februar 1989 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 3409 'CATIONIC OLIGOMER' & JP, A, 63 251 409 (NIPPON SHOKUBAI K.K.CO. LTD.) 18. Oktober 1988 siehe Zusammenfassung	1-9
X	US, A, 4 091 165 (K. HAYAMA) 23. Mai 1978 siehe Anspruch 1	1-9
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. November 1995

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

10.01.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentuaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP, A, 0 464 957 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO.) 8. Januar 1992 siehe Anspruch 1	1
	<p>88-01-80 88-01-80 -A-91</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-92</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-93</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-94</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-95</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-96</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-97</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-98</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-99</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-100</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-101</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-102</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-103</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-104</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-105</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-106</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-107</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-108</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-109</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-110</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-111</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-112</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-113</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-114</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-115</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-116</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-117</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-118</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-119</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-120</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-121</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-122</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-123</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-124</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-125</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-126</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-127</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-128</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-129</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-130</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-131</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-132</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-133</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-134</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-135</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-136</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-137</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-138</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-139</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-140</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-141</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-142</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-143</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-144</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-145</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-146</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-147</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-148</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-149</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-150</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-151</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-152</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-153</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-154</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-155</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-156</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-157</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-158</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-159</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-160</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-161</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-162</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-163</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-164</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-165</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-166</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-167</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-168</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-169</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-170</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-171</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-172</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-173</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-174</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-175</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-176</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-177</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-178</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-179</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-180</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-181</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-182</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-183</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-184</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-185</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-186</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-187</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-188</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-189</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-190</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-191</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-192</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-193</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-194</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-195</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-196</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-197</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-198</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-199</p> <p>88-01-80 88-01-80 -A-200</p>	

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03232

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-887900		BE-A- 588422 DE-B- 1111825 DE-B- 1118968 DE-B- 1213996 FR-E- 78541 FR-E- 83494 FR-A- 1252325 GB-A- 982269	14-12-62 14-12-64 03-05-61
US-A-4091165	23-05-78	JP-C- 1253963 JP-A- 51104485 JP-B- 59027769 DE-A- 2232187 GB-A- 1403237	12-03-85 16-09-76 07-07-84 18-01-73 28-08-75
EP-A-0464957	08-01-92	US-A- 4741835 CA-A- 1326934 DE-A- 3782222 EP-A, B 0260108 JP-A- 63120710 US-A- 4831092 US-A- 4835234 US-A- 5362827	03-05-88 08-02-94 19-11-92 16-03-88 25-05-88 16-05-89 30-05-89 08-11-94

Application No. 09/111,111
Inventor: John Doe
Attorney: Jane Smith
Date: 10/10/2009

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.